



Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC
Centro de Ciências Físicas e Matemáticas - CFM
Departamento de Química

**CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS SUPRAMOLECULARES ENTRE UM
POLICÁTION E SURFACTANTES ANIÔNICOS EM SOLUÇÕES AQUOSAS
DILUÍDAS**

ISMAEL CASAGRANDE BELLETTINI

ORIENTADOR

PROF. Dr. EDSON MINATTI

CO-ORIENTADOR

Msc. ARLINDO CRISTIANO FELIPPE

Florianópolis, fevereiro de 2007.

ISMAEL CASAGRANDE BELLETTINI

**CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS SUPRAMOLECULARES ENTRE UM
POLICÁTION E SURFACTANTES ANIÔNICOS EM SOLUÇÕES AQUOSAS
DILUÍDAS**

Trabalho de Conclusão de Curso de Química
Bacharelado, executado durante o semestre de
2006.2. Disciplina QMC 5510 – Estágio
Supervisionado, como requisito parcial para
obtenção do grau de Bacharel em Química.

Coordenador de Estágio: Prof.º Dra Iolanda
Vieira

Orientador do Estágio: Prof.º Dr. Edson Minatti.

Co-orientador: Msc. Arlindo Cristiano Felipe

Florianópolis / SC

Semestre 2006.2.

AGRADECIMENTOS

Ao orientador professor Dr. Edson Minatti e ao co-orientador Msc. Arlindo Cristiano Felipe, pelos conhecimentos transmitidos e pela amizade adquirida ao longo do tempo.

A minha família, pelo o amor, força e confiança ao longo do curso.

Aos colegas e amigos dos laboratórios 205 e 305.

A todos os professores que de alguma forma contribuíram para meu aprendizado.

Aos amigos, em especial Ingrid, Michelle, Silvane e Renato pela amizade construída durante o curso.

Ao professor Dr. Dino Zanette.

A professora Dra. Tereza Cristina.

Ao Departamento de Química.

A Deus.

ÍNDICE GERAL

Índice de Figuras.....	VI
Índice de Tabelas.....	VIII
Abreviaturas.....	IX
Resumo.....	X
 1. Introdução.....	 1
1.1. Surfactantes.....	1
1.2. Micelas.....	2
1.3. Polímeros.....	4
1.4. Poli(etilenoimina) (PEI).....	5
1.5. Interação Polímero-Surfactante.....	6
1.6. Definições das Técnicas.....	8
1.6.1. Viscosidade.....	8
1.6.2. Condutividade Elétrica e Concentração Micelar Crítica (<i>cmc</i>).....	11
1.6.3. Condutividade Elétrica de Complexos Polímero-Surfactante.....	13
 2. Relevância e Objetivo.....	 14
 3. Parte Experimental.....	 15
3.1. Materiais e Reagentes.....	15
3.2. Equipamentos e Métodos Utilizados.....	15
3.2.1. Medidas de Viscosidade.....	15
3.2.2. Método Condutivimétrico e Medidas de pH.....	15
 4. Resultados e Discussão.....	 16
4.1. Viscosidade.....	16

4.2. Condutividade Elétrica.....	17
4.2.1. Medidas de condutividade específica para SDS e SDod na ausência de PEI.....	17
4.2.2. Medidas de condutividade específica para SDS em presença de diferentes concentrações de PEI.....	19
4.2.3. Medidas de pH obtidas nas titulações condutivimétricas das misturas SDS/PEI e SDod/PEI.....	22
5. Conclusões.....	27
6. Referências Bibliográficas.....	28

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Esquema do equilíbrio de monômeros com o agregado micelar.....	3
Figura 2. Principais técnicas utilizadas para a determinação da <i>cmc</i>	3
Figura 3. Representação bidimensional das regiões que formam uma micela iônica normal com estrutura esférica.....	4
Figura 4. Modelos de agregados micelares em fase polar e fase apolar.....	4
Figura 5. Representação esquemática de algumas estruturas de polímeros.....	5
Figura 6. Representação estrutural do poli(etilenoimina) (PEI) em sua forma linear e ramificada.....	6
Figura 7. Etapas das associações polímero-surfactante.....	7
Figura 8. Efeito da concentração de polímero na viscosidade reduzida.....	9
Figura 9. Representação do volume ocupado do polímero linear em solução.....	9
Figura 10. Regimes de concentrações para soluções de polímeros: solução diluída ($c \ll c^*$); solução na concentração de overlap ($c \cong c^*$); solução semi diluída ($c \gg c^*$).....	11
Figura 11. Perfil de condutividade específica em função da concentração de surfactante.....	12
Figura 12. Perfil clássico de uma curva de condutividade específica em função da concentração de surfactante na presença de polímero.....	13
Figura 13. Gráfico da viscosidade reduzida vs. concentração de PEI a 25,0°C.....	17

Figura 14. Gráfico de condutividade específica vs. [SDS].....	18
Figura 15. Gráfico de condutividade específica vs. [SDod].....	18
Figura 16. Perfis de condutividade específica (em escala relativa, exceto para a curva A) vs. [SDS] em diferentes concentrações de PEI: (A) na ausência de PEI e em presença de (B) 0,05%; (C) 0,10%; (D) 0,20% e (E) 0,50% de PEI.....	19
Figura 17. Variação da <i>cac</i> (●) e do <i>psp</i> (●) em função da [PEI] para o sistema SDS-PEI.....	20
Figura 18. Perfis de condutividade específica (em escala relativa, exceto para a curva A) vs. [SDS] em diferentes concentrações de PEI: (A) na ausência de PEI e em presença de (B) 0,05%; (C) 0,10%; (D) 0,20%; (E) 0,50% e (F) 1,0% de PEI.....	21
Figura 19. Variação da <i>cac</i> (●) e do <i>psp</i> (●) em função da [PEI] para o sistema SDod-PEI.....	22
Figura 20. Gráficos de condutividade específica e pH vs. concentração de (A) SDS + 0,20% de PEI e (B) SDod + 0,20% de PEI.....	24
Figura 21. Esquema ilustrativo das várias etapas de associação entre o PEI e os surfactantes aniônicos.....	25
Figura 22. Gráfico (A) pH vs [surfactante] (●) SDS + PEI e (▼) SDod + PEI; gráfico (B) condutividade específica vs [surfactante] (●) SDS + PEI e (▼) SDod + PEI.....	26

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Exemplos de surfactantes.....	2
Tabela 2. Valores de viscosidades obtidos para as diferentes soluções de PEI a $25,0 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$	16
Tabela 3. Parâmetros obtidos por condutividade elétrica para SDS e SDod (Fig. 14 e 15).....	19
Tabela 4. Parâmetros obtidos por condutividade elétrica para o SDS em diferentes concentrações de PEI (Fig. 16).....	20
Tabela 5. Parâmetros obtidos por condutividade elétrica para o SDod em diferentes concentrações de PEI (Fig. 18).....	21

ABREVIATURAS

PEI	Poli(etilenoimina)
SDod	Dodecanoato de sódio
SDS	Dodecil sulfato de sódio
<i>cmc</i>	Concentração Micelar Crítica
<i>cac</i>	Concentração de Agregação Crítica
<i>psp</i>	Ponto de Saturação do Polímero
S_1, S_3	Coefficientes Angulares
k	Condutividade Específica
Λ	Condutividade Molar
m	10^{-3}
M	Molar
c^*	Concentração de overlap
c	Concentração
$[]$	Concentração em mol.L^{-1}
α	Grau de Ionização
$[\eta]$	Viscosidade Intrínseca
η_{rel}	Viscosidade Relativa
η_{esp}	Viscosidade Específica
η_{red}	Viscosidade Reduzida
η	Viscosidade do Solute
η_0	Viscosidade do Solvente
t	Tempo do Solute
t_0	Tempo do solvente
s	Segundos
Eq.	Equação
Fig.	Figura
Tab.	Tabela
<i>vs.</i>	<i>versus</i>

RESUMO

As propriedades de misturas de poli(etilenoimina) (PEI) com os surfactantes aniônicos dodecil sulfato de sódio (SDS) e dodecanoato de sódio (SDod) foram investigadas em solução aquosa a 25°C. Primeiramente utilizou-se a técnica de viscosimetria para determinar a concentração de *overlap* da poli(etilenoimina). Em seguida foram investigadas por condutividade elétrica parâmetros de associação como concentração micelar crítica (*cmc*), concentração de agregação crítica (*cac*), ponto de saturação do polímero (*psp*) e o efeito da concentração do polímero nos parâmetros *cac* e *psp*. Com o objetivo de acompanhar as variações no pH das soluções contendo as misturas SDS-PEI e SDod-PEI foram executadas paralelamente às medidas de condutividade elétrica medidas de pH destas soluções.

Com estes resultados pode-se propor o mecanismo para o processo de associação entre surfactantes aniônicos e o PEI. Primeiramente ocorre um processo de ligação específica das cabeças aniônicas dos surfactantes aos íons amônio do polímero promovendo a neutralização de todas as cargas do mesmo. Subsequentemente ocorre um processo de associação cooperativa até ocorrer à saturação do polímero, onde então inicia o processo de formação de micelas livres dos surfactantes em solução que passam a coexistir com o complexo polímero-surfactante.

1. INTRODUÇÃO

1.1. Surfactantes

Surfactantes são agentes de superfície ativa (tenso-ativos), conhecidos popularmente por sabões e detergentes. Soluções de substâncias altamente tenso-ativas mostram propriedades físicas incomuns. Em soluções diluídas, elas atuam como eletrólitos normais, mas em concentrações razoavelmente definidas ocorrem variações bruscas em diversas propriedades físicas, como pressão osmótica, condutância, turbidez e tensão superficial. A velocidade com que a pressão osmótica cresce com o aumento de concentração se torna anormalmente baixa, sugerindo a ocorrência de considerável associação entre partículas; mas a condutância de soluções de substâncias tenso-ativas iônicas continua relativamente elevada, mostrando que ainda existe dissociação iônica. ⁽¹⁾

Os surfactantes são entre os produtos os mais versáteis da indústria química, aparecendo em produtos diversos como os óleos para automóveis, nos fármacos, nos produtos domésticos tais como, xampus, suavizantes, condicionadores, detergentes, cosméticos, são usados nas perfurações de lamas na prospecção de petróleo, e nos agentes da flutuação usados no beneficiamento dos minérios, etc. São indicativos de sua versatilidade. ^(4,5)

Os surfactantes têm uma estrutura molecular característica, que consiste em um grupo liofóbico (hidrofílico) e um grupo liofílico (hidrofóbico). Isto é conhecido como uma estrutura anfifílica. ⁽⁵⁾

O grupo hidrofóbico é geralmente a cadeia longa de um hidrocarboneto, e menos frequentemente um halogeneto ou hidrocarboneto oxigenado ou cadeia de siloxano. O grupo hidrofílico é um grupo iônico ou altamente polar. Dependendo da natureza do grupo hidrofílico, os surfactantes são classificados como:

- Aniônicos: apresentam na parte hidrofílica da molécula um átomo ou um grupo carregado negativamente.
- Catiônicos: apresentam na parte hidrofílica da molécula um átomo ou um grupo carregado positivamente.
- Não-iônicos: a parte hidrofílica da molécula é formada por um grupo polar sem carga residual, que interagem fortemente com a água através de ligações de hidrogênio.

- Zwitteriônicos ou Anfóteros: são bi-iônicos, ou seja, apresenta na porção hidrofílica da molécula um grupo aniônico e um grupo catiônico, mudando sua ionicidade de acordo com o pH do meio em que se encontram. ⁽⁵⁾

Alguns exemplos de surfactantes, de acordo com o grupo polar, estão representados na Tab. 1.

Tabela 1. Exemplos de surfactantes.

Surfactantes	Fórmula	Classificação
Dodecil sulfato de sódio (SDS)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_4^-\text{Na}^+$	Aniônico
Brometo de Dodeciltrimetil amônio (DTAB)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$	Catiônico
Alquil Etoxilato	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	Não-Iônico
Propionato de N-aquil-N,N-dimetil-β-amônio	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$	Zwitteriônico

1.2. Micelas

Micelas são agregados moleculares, possuindo ambas as regiões estruturais, hidrofílica e hidrofóbica, que dinamicamente se associam espontaneamente em solução aquosa a partir de certa concentração crítica (*cmc*), formando grandes agregados moleculares de dimensões coloidais, chamados micelas. ⁽⁴⁾

Micelas não são estáticas, existem dentro de uma dinâmica de equilíbrio, simplesmente como um agregado dinâmico, são termodinamicamente estáveis e facilmente reprodutíveis, são destruídas pela diluição com água quando a concentração do tenso-ativo ficar abaixo da *cmc*, onde o tenso-ativo está predominantemente na forma de monômeros. Quando a concentração esta abaixo, porém próximo da *cmc*, existe um equilíbrio termodinâmico, uma rápida troca entre a fase da solução (os monômeros) e os agregados (as micelas), podendo ser vista na Fig. 1. As estruturas das micelas podem ser um agregado de 30-200 monômeros, com um raio aproximadamente igual ao comprimento da cadeia do hidrocarboneto do surfactante. ^(3,4)

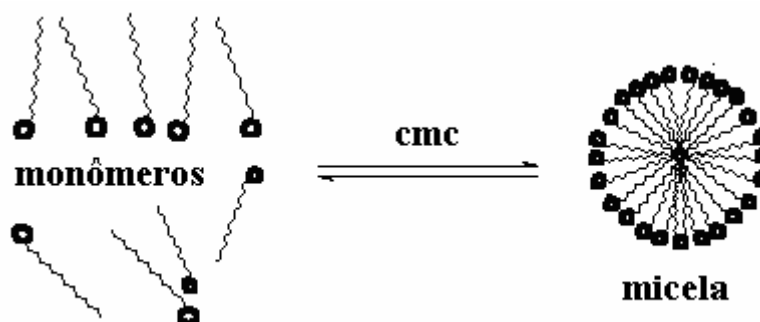


Figura 1. Esquema do equilíbrio de monômeros com o agregado micelar.

O processo de formação dos agregados em um intervalo pequeno de concentrações, e não em um ponto exato, e pode ser detectada pela mudança repentina nas propriedades físico-químicas da solução em função da concentração do surfactante, como na tensão superficial, condutividade molar, pressão osmótica, turbidez, mostrado na Fig. 2. ^(3,4)

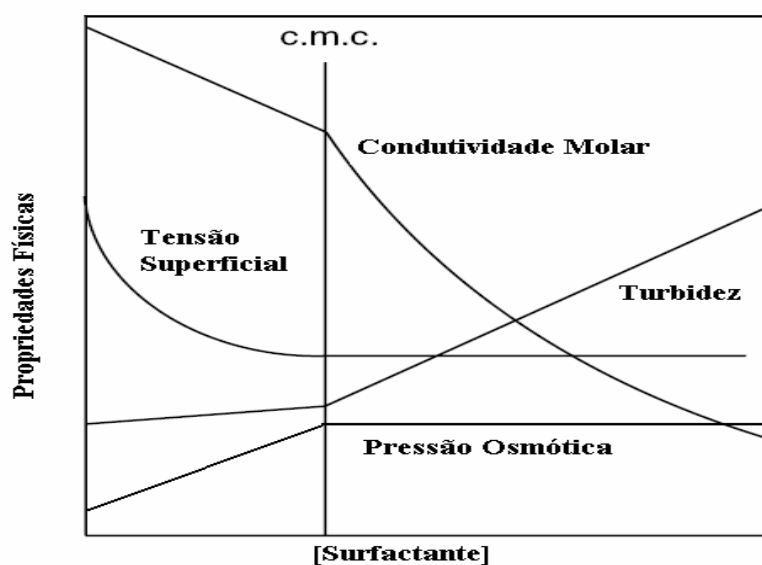


Figura 2. Principais técnicas utilizadas para a determinação da cmc.

Em meios aquosos, as moléculas do surfactante são orientadas, em todas estas estruturas, com suas cabeças polares predominantemente para a fase aquosa e seus grupos hidrofóbicos longe desta fase. Em micelas iônicas, a região interfacial aquosa da solução-micela contém os grupos iônicos principais, a camada de *Stern* da camada elétrica com os contra íons encadernados e a água. Os contra íons restantes são contidos na dupla camada elétrica e difusa chamada de camada de *Gouy-Chapman* que se estende na fase aquosa, como apresentada na Fig. 3. ⁽⁵⁾

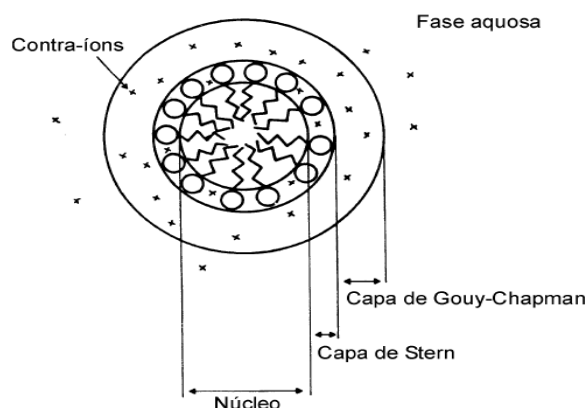


Figura 3. Representação bidimensional das regiões que formam uma micela iônica normal com estrutura esférica. ⁽⁴⁾

Cada micela é composta por certo número de moléculas de tenso-ativo, denominado como número de agregação, que rege geralmente o tamanho e a geometria do sistema micelar. O termo “micela normal” é utilizado para se referir os agregados de tenso-ativos em meio aquoso (polar), e “micela reversa” em meio apolar. ^(3,4)

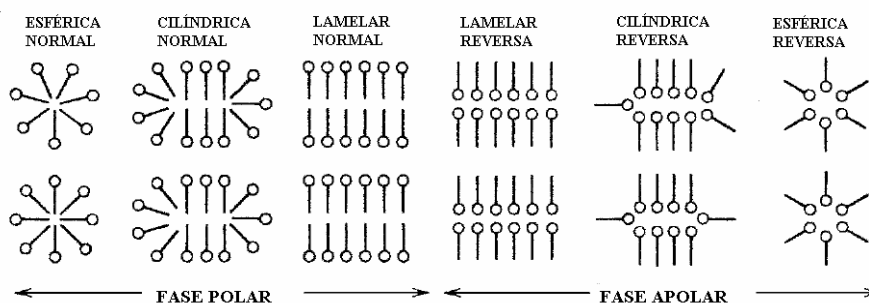


Figura 4. Modelos de agregados micelares em fase polar e fase apolar. ⁽⁵⁾

1.3. Polímeros

O primeiro contato do homem com materiais resinosos e graxas extraídas e/ou refinadas se deu na Antigüidade, com os egípcios e os romanos, que os usaram para carimbar, colar documentos e vedar vasilhames. No século XVI, com o advento dos descobrimentos, espanhóis e portugueses tiveram o primeiro contato com o produto extraído de uma árvore natural das Américas (*Havea brasiliensis*). Esse extrato, produto da coagulação e secagem do látex, apresentava alta elasticidade e flexibilidade desconhecida até então. Ao ser levada a

Europa, adquiriu o nome de borracha pela sua capacidade de apagar marcas de lápis. Sua utilização foi bem restrita até a descoberta da vulcanização por *Charles Goodyer*, em 1839. Em 1846 o químico alemão *Christian Schönbien*, deu origem a nitrocelulose, sendo o primeiro polímero semi-sintético. Em 1912 foi produzido o primeiro polímero sintético por *Leo Baekeland*, obtido pela reação entre fenol e formaldeído, resultando em um produto sólido conhecido hoje por “*bakelite*”. Desde então, a indústria e o uso de polímeros não para de crescer e hoje em dia fazem parte do nosso cotidiano. ^(20,21)

Os polímeros fazem parte de uma classe importante de materiais, que possuem larga escala de aplicações, incluindo usos em produtos diversos como óleos, tintas, plásticos e borrachas. ⁽⁹⁾

A palavra polímero origina-se do grego *poli* (muitos) e *mero* (unidade de repetição). Assim os polímeros são macromoléculas caracterizadas por seu tamanho, sua estrutura química e interações intra e intermoleculares. Possuem unidades químicas que são unidas por ligações covalentes, que é a repetição de uma unidade básico chamado monômero, que se repetem ao longo da cadeia. Podem ser naturais, como seda, celulose, fibras de algodão, entre outros, ou sintéticos, como polipropileno (PP), poli(tereftalato de etileno) (PET), polietileno (PE), poli(cloreto de vinila) (PVC), entre outros. ^(8,9,20)

A cadeia polimérica, entretanto, nem sempre é linear, existem polímeros de cadeia ramificada e, ainda, com estrutura em forma de redes interpenetrantes tridimensionais (Fig.5) entre outras.

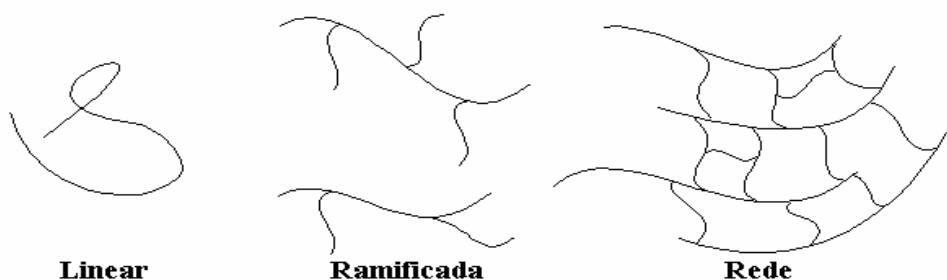


Figura 5. Representação esquemática de algumas estruturas de polímeros.

1.4. Poli(etilenoimina) (PEI)

Estudos com os sistemas compostos por polieletrólitos e surfactantes foram extensamente investigados para polímeros lineares, no entanto menos atenção foi dada aos ramificados. O PEI em sua forma ramificada despertou interesse especial devido ao seu uso

intenso na formulação de fármacos, produtos de cuidados pessoais, alimentícios, detergentes domésticos e industriais. O PEI existe na forma linear e ramificada como pode ser visto na Fig. 6.^(13,18)

O Poli(etilenoimina) (PEI) é um polieletrólito fraco. Sua forma ramificada é usada extensivamente na formulação de espessantes, agentes floculantes, adesivos, especialmente na indústria de papel. É utilizado também para finalidades biológicas. A fim de purificar proteínas solúveis, podem ser aplicados para flocular contaminadores celulares como ácidos nucleicos e lipídios. Além disso, PEI tem se mostrado uma valiosa ferramenta na biotecnologia, em formulações para a transfecção e expressão de genes *in vitro* e *in vivo*.^(16,17)

O PEI é um polieletrólito neutro, mais que se torna catiônico em água, que apresenta em sua forma linear somente grupos aminos secundários e em sua forma ramificada grupos aminos primários, secundários e terciários como mostra a Fig. 6.

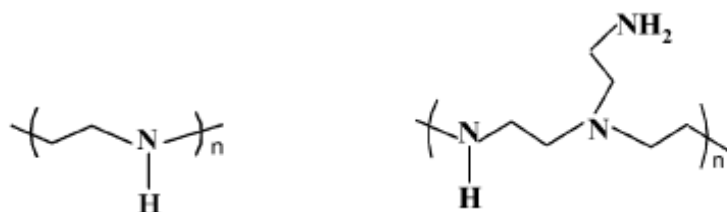


Figura 6. Representação estrutural do poli(etilenoimina) (PEI) em sua forma linear e ramificada⁽¹³⁾.

1.5. Interação Polímero-Surfactante

Sistemas aquosos formados por polímero-surfactante têm sido estudados intensamente nas últimas décadas tendo como interesse suas aplicações técnicas. As misturas aquosas de polímero-surfactante são os principais componentes na formulação de tintas, fármacos, gêneros alimentícios, detergentes, cosméticos, recuperação terciária do petróleo e de outras aplicações industriais.^(10,11)

Recentemente, polímeros hidrofobicamente modificados em associação com surfactantes tem sido objeto de muita atenção devido ao efeito sinérgico nas propriedades físico-químicas da solução resultante. De outro lado, o caráter anfífilico dos surfactantes causa interessantes mudanças nas soluções do polímero.⁽²²⁾

Polímeros e surfactantes em solução aquosa associam-se formando complexos termodinamicamente estáveis, com propriedades físico-químicas diferentes daquelas

observadas em soluções micelares. A associação de um polieletrólito com um surfactante de carga oposta é aceita geralmente por ser um processo de troca de íons, em que a atração eletrostática é reforçada pela agregação cooperativa das moléculas de surfactante. Uma vez que todos os grupos ligados na cadeia do polímero são neutralizados, a interação hidrofóbica começa a controlar as ligações, que induz um reestruturamento da cadeia do polímero devido à formação de agregados ligados a esta. ⁽¹³⁾

As forças que controlam interações de surfactantes com polímeros são idênticas àquelas envolvidas em outras soluções ou propriedades interfaciais, isto é, *van der Waals* ou forças da dispersão, o efeito hidrofóbico, interações dipolares e de ácido-base, e interações eletrostáticas. A relativa importância de cada tipo de interação varia com a natureza do polímero e do surfactante, de modo que a forma dos complexos possa ser quase tão variada quanto os tipos de materiais disponíveis para o estudo. ⁽³⁾

Os estudos de complexos formados por polímero-surfactante, mostram que os surfactantes interagem cooperativamente com o polímero a partir da concentração de *agregação crítica, cac*, formando agregados micelares ao longo do polímero mostrado na Fig. 7. Isto é a base para quase todos os sistemas que consistem em polímeros e surfactantes iônicos. Os valores da *cac* são menores do que a concentração micelar crítica (*cmc*) do surfactante. Nestes vários sistemas polímero-surfactante, a posição de *cac* depende de forças eletrostáticas, características estruturais dos grupos carregados e outros fatores como a flexibilidade da cadeia do polímero e dos tipos de contra-íons. ^(11,12)

A interação cooperativa polímero-surfactante é normalmente interpretada em termos de um modelo onde o surfactante e o polímero contribuem para formar micelas mistas. ⁽²³⁾

A interação polímero-surfactante finaliza ao chegar numa determinada concentração denominada *ponto de saturação do polímero (psp)*, sendo tal concentração diretamente proporcional à concentração do polímero. Acima do *psp*, forma-se micelas regulares do surfactante em equilíbrio com os complexos polímero-surfactante como mostra a Fig. abaixo. ⁽²²⁾

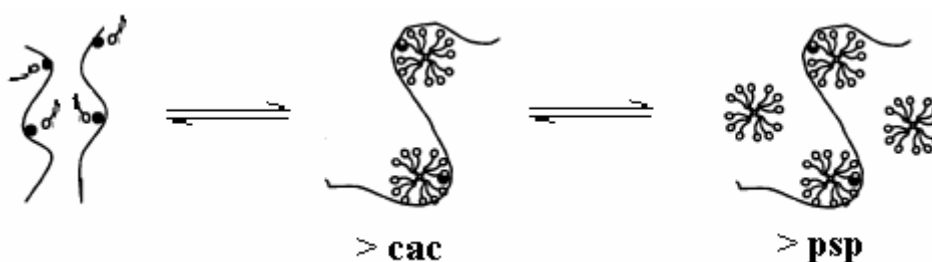


Figura 7. Etapas das associações polímero-surfactante.

1.6. Definições das Técnicas

1.6.1. Viscosidade

A viscosidade de soluções poliméricas tem grande importância prática pelo uso de polímeros em diversos produtos industriais, alimentícios ou farmacêuticos, em muitos casos, justamente como controlador da viscosidade. Além disto, do ponto de vista molecular, o estudo viscosimétrico de soluções de polímeros permite avaliar informações importantes sobre massa molar média do polímero, dimensões da cadeia polimérica em solução e, como consequência, da qualidade deste solvente para este polímero (medida pela intensidade de solvatação do polímero).

Uma característica de soluções poliméricas diluídas é que a viscosidade é consideravelmente maior que a do solvente puro, ou de soluções diluídas de pequenas moléculas. Isto se deve a grande diferença em tamanho entre as moléculas de polímero e as de solvente. A viscosidade aumenta à medida que aumenta as dimensões das moléculas poliméricas em solução.

A viscosidade de soluções de macromoléculas constitui parâmetro com diversas aplicações. Costuma-se definir:

Viscosidade relativa

$$\eta_{\text{rel}} = \eta/\eta_0 = t/t_0 \quad (1)$$

Viscosidade específica

$$\eta_{\text{esp}} = (\eta/\eta_0) - 1 \quad (2)$$

Viscosidade reduzida

$$\eta_{\text{red}} = \eta_{\text{esp}} / c, \quad (3)$$

onde “c” é a concentração, em g/mL ou g/100mL.

Viscosidade intrínseca

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{\text{red}} \quad (4)$$

A viscosidade intrínseca é obtida pela extrapolação gráfica de relação de viscosidade reduzida vs. a concentração, como mostra a Fig. 8. ^(6,7)

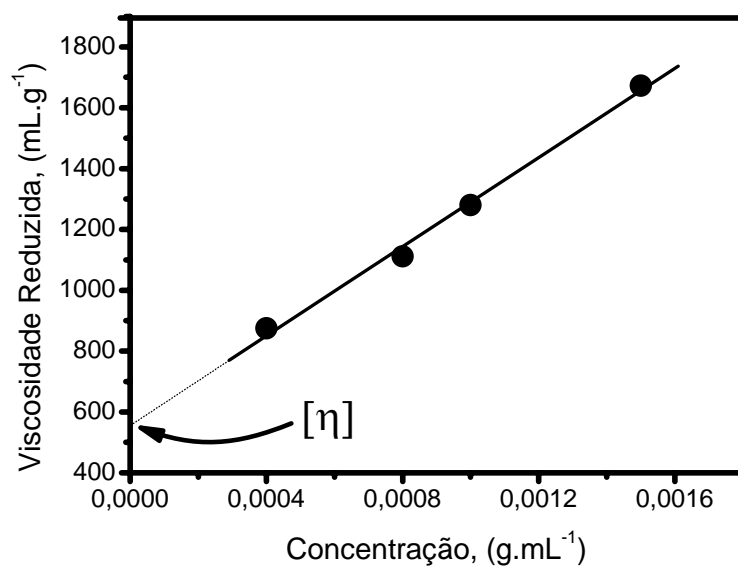


Figura 8. Viscosidade reduzida vs. a concentração de polímero.

A viscosidade intrínseca pode relacionar-se a massa molecular pela equação de *Staudinger-Mark-Houwink*:

$$[\eta] = K M^a, \quad (5)$$

onde o expoente “a” varia entre 0,6 e 0,8 e K depende da natureza do solvente.^(6,7)

Em solução a cadeia linear do polímero ocupa um espaço hipotético de uma esfera ou um cubo de dimensão linear de R_g , como ilustrado na Fig. 9.

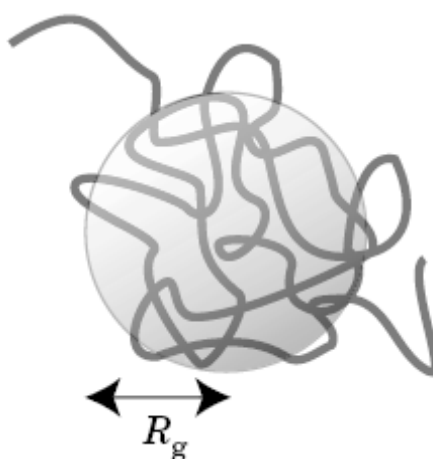


Figura 9. Representação do volume ocupado do polímero linear em solução.

Em concentrações baixas, estas esferas ou cubos estão separados um do outro. Com o aumento da concentração c , tornam-se congestionados e eventualmente tocam-se, onde começa a sobreposição das cadeias de polímero. Esta concentração é chamada de **concentração de *overlap* (c^*)**, que é dependente da massa molar do polímero. Definições mais quantitativas de c^* que são usadas geralmente:

$$c^* \left(\frac{4\pi}{3} R_g^3 \right) = \frac{M}{N_A} \quad (6)$$

$$c^* \left(\sqrt{2} R_g \right)^3 = \frac{M}{N_A} \quad (7)$$

$$c^* = \frac{1}{[\eta]} \quad (8)$$

onde M/N_A é a massa de cada cadeia, com N_A sendo o número de *Avogadro*. A Eq. (8) mostra que c^* também pode ser determinada pela viscosidade intrínseca do polímero.

A Figura 10 descreve três escalas de concentração c : $c \ll c^*$, $c \cong c^*$, e $c \gg c^*$. Quando a concentração (c) está abaixo da concentração de *overlap* (c^*), a solução é chamada diluída. Em $c \ll c^*$, as cadeias de polímero são separadas e comportam-se mais ou menos independentemente. A cadeia do polímero interage primeiramente com as moléculas dos solventes. A solução tem um comportamento próximo de uma solução ideal. A situação é diferente em concentrações acima da c^* . A solução neste regime é chamada semi diluída. Em $c \gg c^*$, as cadeias são sobrepostas e se entrelaçam. Sua mobilidade é reduzida extremamente comparada com as soluções diluídas.⁽⁶⁾

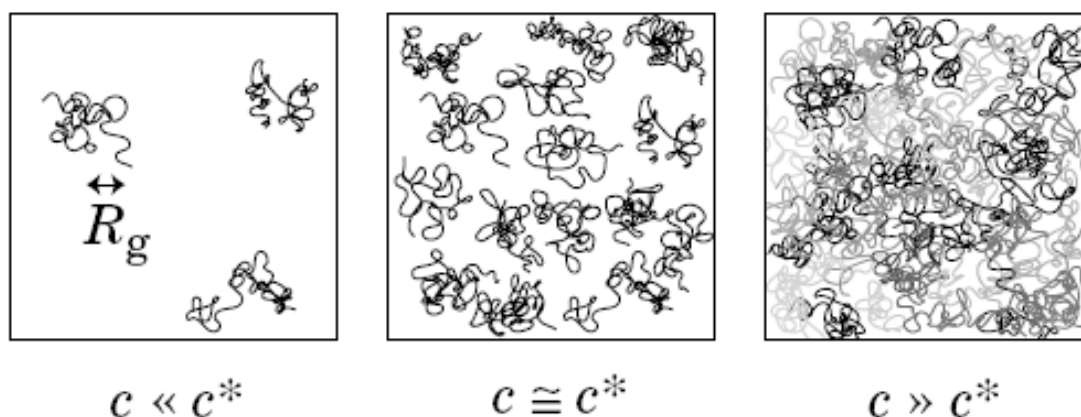


Figura 10. Regimes de concentrações para soluções de polímeros: solução diluída ($c \ll c^*$); solução na concentração de *overlap* ($c \cong c^*$); solução semi diluída ($c \gg c^*$). ⁽⁶⁾

1.6.2. Condutividade Elétrica e Concentração Micelar Crítica (*cmc*)

A condutividade é a medida da mobilidade das espécies iônicas em solução. A condutividade de uma solução depende do número de íons presente. Para eletrólitos fortes, a concentração de íons na solução é diretamente proporcional à concentração de eletrólito adicionado à solução, enquanto que para eletrólitos fracos, a concentração de íons na solução depende de seu equilíbrio de dissociação: a condutividade depende do número de íons presente e, portanto, do grau de ionização (α) do eletrólito. A condutividade molar Λ (expressa em $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$) medida na solução de um eletrólito fraco é, na verdade, a condutividade resultante da fração α da concentração total de eletrólito adicionado mais a contribuição do agregado micelar. ⁽²⁾

A formação de micelas afeta a condutância de soluções de substâncias tenso-ativas iônicas, por três fatores:

1. A resistência total devida à viscosidade exercida sobre as moléculas de substâncias tenso-ativas é reduzida pela agregação.
2. Os íons de carga contrária às da micela tornam-se, cineticamente, uma parte integrante da micela, por causa de sua elevada carga superficial, reduzindo assim o número de íons disponíveis para o transporte de corrente elétrica, e reduzindo a carga líquida das micelas.

3. Na agregação, a influência desaceleradora exercida pelas atmosferas iônicas de íons não ligados a micela sobre a migração dos íons de substâncias tenso-ativas é bastante aumentada.

Os dois últimos fatores que diminuem a condutividade à medida que a concentração cresce além da *cmc*, normalmente compensam o primeiro fator que tem efeito contrário. Quando as medidas de condutividade são feitas em campos de intensidade bastante elevadas, as atmosferas iônicas não podem recompor-se de modo suficientemente rápido, e alguns íons antes ligados à micela são liberados, fazendo assim com que nessas condições a condutividade cresça com o aumento da concentração além da *cmc*.⁽¹⁾

A Figura 11 mostra um gráfico típico da condutividade específica vs. concentração molar de surfactante. Observa-se que a concentração micelar crítica é definida na concentração do surfactante correspondente à repentina mudança do perfil de condutividade específica. A partir do gráfico da Fig. 11, é possível estimar o grau de ionização (α) de micelas iônicas como sendo a razão entre a inclinação da região linear acima (S_3) e abaixo (S_1) da *cmc*, como mostra a Eq. (9).

$$\alpha = \frac{S_3}{S_1} \quad (9)$$

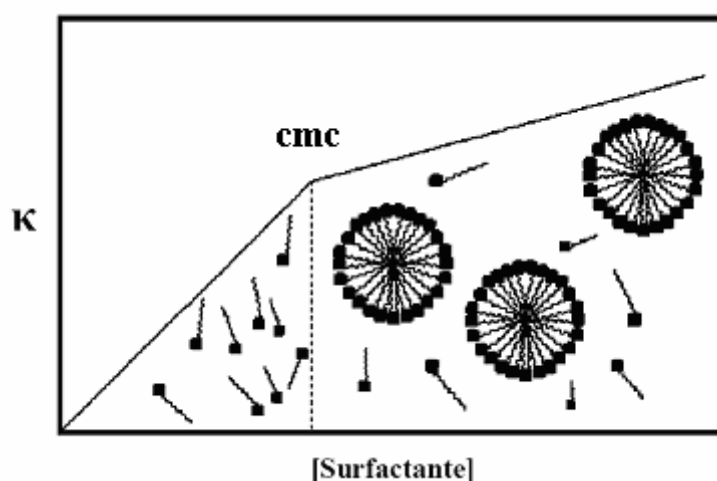


Figura 11. Perfil de condutividade específica em função da surfactante.

1.6.3. Condutividade Elétrica de Complexos Polímero-Surfactante

As titulações condutivimétricas são empregadas para o estudo de interações polímero-surfactante, por ser uma técnica que obtém resultados rápidos e eficientes. Com a adição de quantidades de surfactante em soluções que contêm uma concentração constante de polímero, inicialmente a um aumento linear na condutividade específica (k), mas em alguma concentração do surfactante o aumento da k torna-se menor. Em uma curva de k vs. [surfactante], a um ponto de descontinuidade e retoma a uma linha reta. Com a adição de mais surfactante, a curva se aproxima de um segundo ponto de descontinuidade.

Este tipo de comportamento para k vs. [surfactante] em complexos de polímero-surfactante como mostra a Fig. 12, é interpretado como sendo no primeiro ponto de inflexão, a concentração de agregação crítica (cac), representa o início da associação cooperativa entre polímero e surfactante. O segundo ponto de descontinuidade, acima do cac , é onde ocorre o ponto de saturação do polímero (psp). A região entre a cac e o psp é onde ocorre a formação dos agregados. Acima da psp , agregados de polímeros-surfactantes e as micelas coexistem.

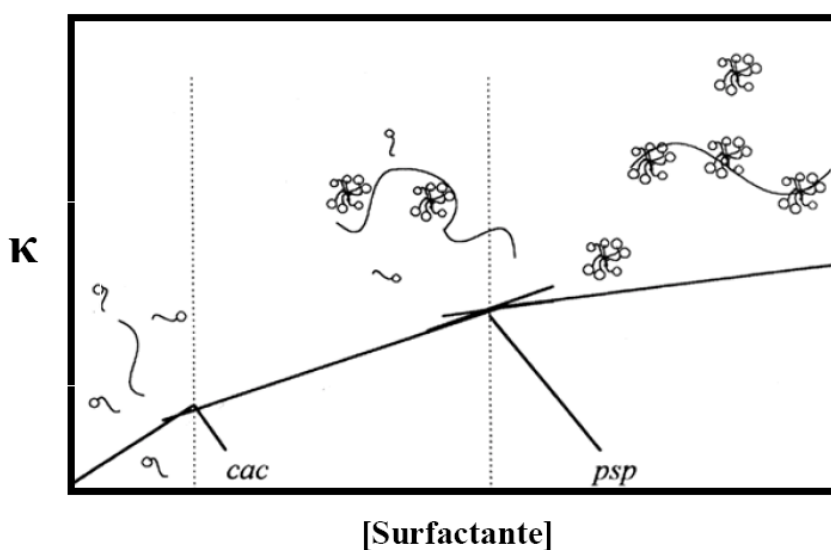


Figura 12. Perfil clássico de uma curva de condutividade específica em função concentração de surfactante em presença de polímero.

2. RELEVÂNCIA E OBJETIVO

Com o crescente estudo pelo melhoramento das propriedades dos surfactantes nas últimas décadas, têm sido usados sistemas formados por misturas de polímeros com surfactantes. Estes têm gerado grande interesse na área acadêmica, tanto como para aplicações industriais, na formulação de fármacos, tintas, entre outros.

Apesar destes sistemas terem sido bastante estudados, ainda há muito a ser pesquisado, tanto a respeito do mecanismo e da força motriz que rege a agregação entre polímeros e surfactantes.

O objetivo deste trabalho é investigar a associação do dodecil sulfato de sódio (SDS) e o dodecanoato de sódio (SDod) com o poli(etilenoimina) (PEI) em soluções aquosas diluídas. Este regime de concentração será definido através da determinação da concentração de *overlap* (c^*) do polímero através de viscosimetria. A proposta principal é a de monitorar e interpretar a variação dos parâmetros de concentração micelar crítica, *cmc*, concentração de agregação crítica, *cac*, e ponto de saturação do polímero, *psp*, medindo a condutividade elétrica e o pH de soluções em função da concentração de surfactante na ausência e em presença de PEI. Assim, serão definidos os parâmetros de associação específica e cooperativa dos surfactantes SDS e SDod com cadeias de PEI em solução aquosa.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Materiais e Reagentes

O polímero poli(etilenoimina) (PEI), de massa molar média igual a 25000 g.mol^{-1} , foi obtido da Aldrich. As soluções estoques foram preparadas dissolvendo-o em água, sob agitação magnética suave durante 12 horas. A unidade de concentração de PEI, dado em porcentagem em peso (gramas por 100 mL). Esta solução foi usada para preparar aquelas contendo SDS e SDod, permitindo assim manter a concentração de PEI constante durante as titulações condutivimétricas.

O dodecanoato de sódio (SDod) foi preparado a partir do ácido dodecanóico (Sigma 99%), dissolvendo-se o ácido em álcool etílico e sendo neutralizado com a adição de hidróxido de sódio (NaOH) até atingir o pH 9,6 para garantir que não exista mais ácido carboxílico. O dodecil sulfato de sódio (SDS) tem procedência da Sigma, com pureza de 99%. Ambos foram utilizados sem purificação prévia.

Os resultados foram obtidos em água a $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$.

3.2. Equipamentos e Métodos Utilizados

3.2.1. Medidas de viscosidade

As medidas de viscosidade foram feitas em um viscosímetro SCHOTT AVS 350. Foi utilizado um viscosímetro capilar de *Cannon-Fenske*, de número 75 para uma temperatura de $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ para diferentes concentrações de PEI.

3.2.2. Método Condutivimétrico e medidas de pH

As medidas de condutividade foram realizadas a $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ usando um condutivímetro modelo 170 da ATI-ORION, com o auxílio de uma bureta semi-automática da Metrohm Herisau tipo Multi-Bürette, modelo E-485 com capacidade para 20,0 mL. Simultaneamente o pH de cada solução foi medido usando um pHmetro Beckman modelo ϕ 71. Todas as experiências foram realizadas com soluções aquosas sob agitação constante.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Viscosidade

Foram feitas medidas de viscosidade para o poli(etilenoimina), para determinar a concentração de *overlap* (c^*) das cadeias do polímero. As medidas foram feitas com diferentes concentrações de PEI, num viscosímetro de *Cannon-Fenske*, com os tempos de escoamento do solvente e do polímero a $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ e utilizando as Eq. 1, 2 e 3 (citadas no item 1.6.1.) foram obtidos os resultados mostrados na Tab. 2.

Tabela 2. Valores de viscosidades obtidos para as diferentes soluções de PEI a $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$.

[PEI] /g.mL ⁻¹ ($\times 10^{-3}$)	Tempo médio de escoamento /s	Viscosidade relativa (η_{rel})	Viscosidade específica (η_{esp})	Viscosidade reduzida (η_{red}) /mL.g ⁻¹
Água	129,05	-	-	-
1,0	130,74	1,01	0,01	13,10
2,0	132,52	1,03	0,03	13,44
3,0	134,36	1,04	0,04	13,72
4,0	136,11	1,05	0,05	13,68
5,0	137,96	1,07	0,07	13,81
6,0	139,76	1,08	0,08	13,83
7,0	141,47	1,10	0,10	13,75
8,0	143,72	1,11	0,11	14,21
9,0	145,62	1,13	0,13	14,27
10,0	147,46	1,14	0,14	14,27

Com os dados da Tab. 2 foi construído um gráfico de viscosidade reduzida *versus* concentração do polímero, pela extrapolação a concentração zero de polímero, obteve-se a viscosidade intrínseca do PEI, como mostrado na Fig. 13.

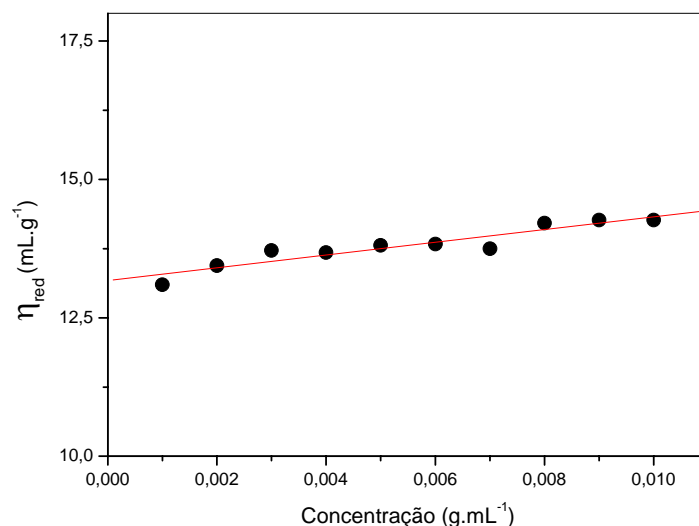


Figura 13. Gráfico da viscosidade reduzida vs. concentração de PEI a 25,0°C.

No gráfico de η_{red} vs. [PEI] a 25,0°C (Fig. 13), obteve-se a viscosidade intrínseca de $\cong 13,20 \text{ mL.g}^{-1}$ que corresponde ao coeficiente linear da curva. A partir da Eq. 8 (citada no item 1.6.1.), determinou-se a concentração de *overlap* (c^*) que foi aproximadamente igual a $0,075 \text{ g.mL}^{-1}$ ou 7,5 % (m/V) de PEI. Com este resultado fica evidente que os estudos de interação polímero-surfactante devem ser realizados em uma concentração de PEI abaixo desta, sendo que uma solução diluída tem comportamento semelhante a uma solução ideal. Maiores detalhes foram descritos na *Introdução* (item 1.6.1.).

4.2. Condutividade elétrica

4.2.1. Medidas de condutividade específica para SDS e SDod na ausência de PEI

A Figura 14 mostra um perfil de condutividade específica *versus* concentração de SDS em água. Observa-se que com o aumento na concentração de SDS, a condutividade específica também aumenta linearmente, até o ponto de descontinuidade na curva em 8,3 mM, onde define a *cmc*. Com adição de mais SDS, a condutividade específica continua aumentando mais em uma taxa de variação menor do que aquela apresentada antes da *cmc*.

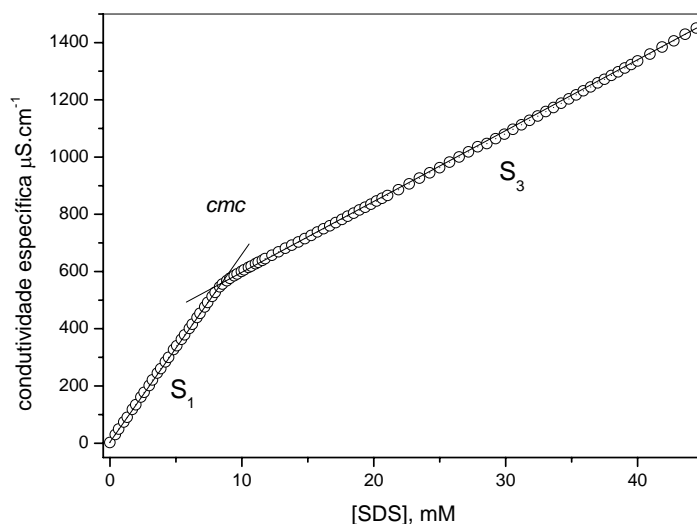


Figura 14. Gráfico de condutividade específica vs. [SDS].

A partir do gráfico de condutividade específica vs. concentração de SDS, pode-se obter os valores dos coeficientes angulares das duas regiões lineares da curva, S_1 e S_3 , que estão abaixo e acima da *cmc*, respectivamente. Assim estima-se o valor do grau de ionização micelar (α), que é as razões dos coeficientes angulares, calculado pela Eq. (9) (item 1.6.2.).

A Figura 15 apresenta uma curva de condutividade específica vs. concentração de SDod em água. Esse apresenta um perfil semelhante ao do SDS, porém a descontinuidade que caracteriza a *cmc* aparece em 25,6 mM. Estima-se o grau de ionização micelar para o SDod da mesma forma que para o SDS, sendo os valores mostrados na Tab. 3.

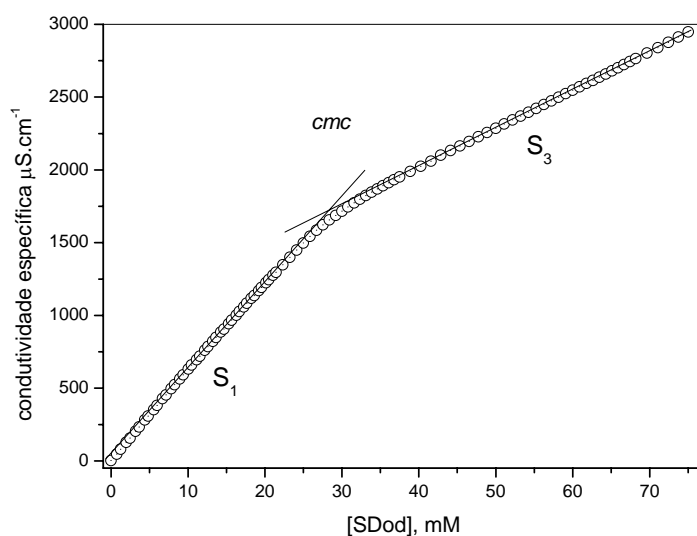


Figura 15. Gráfico de condutividade específica vs. [SDod].

Tabela 3. Parâmetros obtidos por condutividade elétrica para SDS e SDod (Fig. 14 e 15).

Surfactante	<i>cmc</i> , mM	S_1	S_3	Grau de ionização micelar (α)
SDS	8,3	65,7	24,4	0,37
SDod	25,6	60,4	26,3	0,44

4.2.2. Medidas de condutividade específica para SDS e SDod em presença de diferentes concentrações de PEI

A Figura 16 mostra o perfil de condutividade específica vs. [SDS] em presença de diferentes concentrações de PEI. Em concentrações abaixo da *cmc* do surfactante ocorre um ponto de inflexão denominado de concentração de agregação crítica, *cac*. Este ponto de inflexão caracteriza o início da associação cooperativa entre SDS e PEI. A região entre a *cac* e o *psp* define a etapa de formação dos agregados de SDS-PEI. Acima do ponto de saturação do polímero, *psp*, começam a formar micelas livres em solução, e o perfil passa a se comportar de maneira igual ao na ausência de polímero. Isto é evidenciado pelo coeficiente angular S_3 , que é semelhante na ausência e em presença de PEI como pode ser visto na Tab. 4.

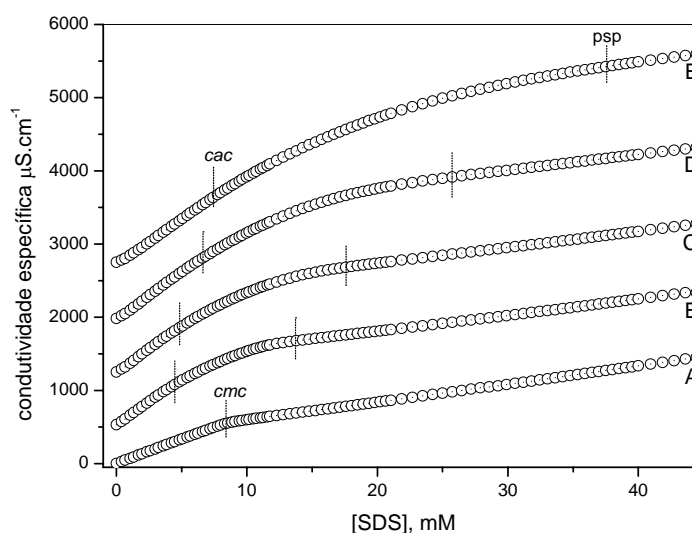


Figura 16. Perfis de condutividade específica (em escala relativa, exceto para a curva A) vs. [SDS] em diferentes concentrações de PEI: (A) na ausência de PEI e em presença de (B) 0,05%; (C) 0,10%; (D) 0,20% e (E) 0,50% de PEI.

Através da Fig. 16 obtiveram-se parâmetros tais como *cmc*, *cac*, *psp*, coeficientes angulares das regiões lineares das curvas e o grau de ionização micelar para cada concentração de PEI, que são mostrados na Tab. 4.

Tabela 4. Parâmetros obtidos por condutividade elétrica para o SDS em diferentes concentrações de PEI (Fig. 16).

[PEI] / % (m/v)	<i>cmc</i> /mM	<i>cac</i> /mM	<i>psp</i> /mM	S_1 /Scm ² mol ⁻¹	S_3 /Scm ² mol ⁻¹	α
0	8,3	-	-	65,7	24,4	0,37
0,05	-	4,4	13,8	125,3	21,8	0,17
0,10	-	4,7	17,6	129,3	21,8	0,17
0,20	-	6,2	25,7	128,6	21,5	0,17
0,50	-	7,4	37,5	124,3	24,4	0,20

Observa-se na Tabela acima que a *cac* tem uma pequena variação com o aumento da concentração do polímero. Por outro lado, nota-se que o *psp* sofre uma variação linear. Esta propriedade tem sido usada como um parâmetro para medir a quantidade de surfactante necessária para saturar a cadeia polimérica em solução. Com os dados obtidos da Tab. 4, construiu-se um gráfico de concentração de SDS vs. concentração de PEI, mostrando a variação da *cac* e *psp* como pode ser visto na Fig. 17.

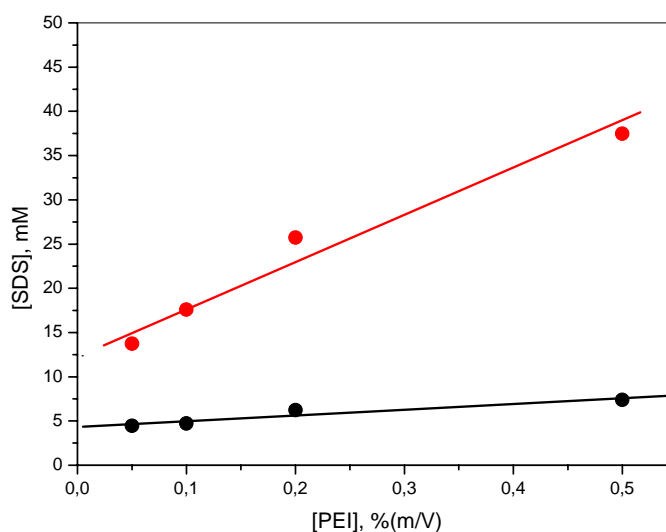


Figura 17. Variação da *cac* (●) e do *psp* (○) em função da [PEI] para o sistema SDS-PEI.

A Figura 18 mostra os perfis de condutividade específica vs. [SDod] em presença de diferentes concentrações de PEI. As características dos perfis são semelhantes ao sistema SDS-PEI descrito acima. Em presença de PEI a primeira descontinuidade nos perfis de condutividade específica vs. [SDod] que caracteriza a *cac* ocorre abaixo da *cmc* e sofre pequena variação com o aumento da concentração de PEI. Entre a *cac* e o *psp* ocorre a formação do complexo SDod-PEI. Após o *psp* são formadas em solução as micelas livres de SDod. Isto é evidenciado pelo coeficiente angular da região linear após o *psp* (S_3) que é praticamente igual àquele na ausência de polímero.

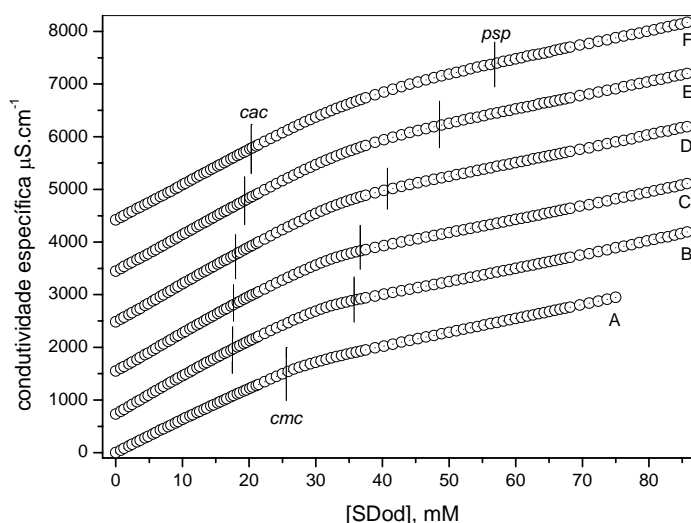


Figura 18. Perfis de condutividade específica (em escala relativa, exceto para a curva A) vs. [SDS] em diferentes concentrações de PEI: (A) na ausência de PEI e em presença de (B) 0,05%; (C) 0,10%; (D) 0,20%; (E) 0,50% e (F) 1,0% de PEI.

Os parâmetros obtidos na Fig. 18 são mostrados na Tabela 5.

Tabela 5. Parâmetros obtidos por condutividade elétrica para o SDod em diferentes concentrações de PEI (Fig. 18).

[PEI]/ % (m/v)	<i>cmc</i> /mM	<i>cac</i> /mM	<i>psp</i> /mM	S_1 /Scm ² mol ⁻¹	S_3 /Scm ² mol ⁻¹	α
0	25,6	-	-	60,4	26,3	0,44
0,05	-	17,6	35,4	71,4	25,7	0,36
0,10	-	17,6	36,6	72,0	25,7	0,36
0,20	-	17,7	40,7	70,8	26,3	0,37
0,50	-	19,2	48,5	69,4	26,1	0,38
1,00	-	20,4	56,3	67,2	26,7	0,40

A partir da Tabela 5 construiu-se o gráfico da Fig. 19 onde se observa que a *cac* praticamente não varia com o aumento da concentração de PEI, enquanto que o *psp* sofre uma variação linear. Isto evidencia que o processo de associação polímero-surfactante ocorre de forma cooperativa. Este comportamento é semelhante àquele descrito para as misturas SDS-PEI.

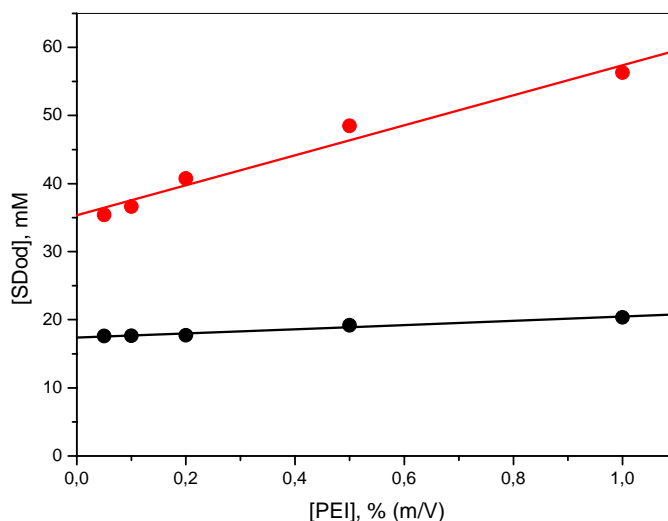
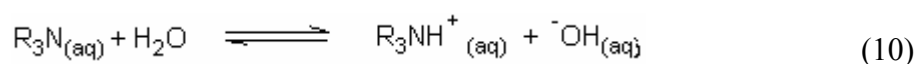


Figura 19. Variação da *cac* (●) e do *psp* (●) em função da [PEI] para o sistema SDod-PEI.

4.2.3. Medidas de pH obtidas nas titulações condutivimétricas das misturas de SDS/PEI e SDod/PEI

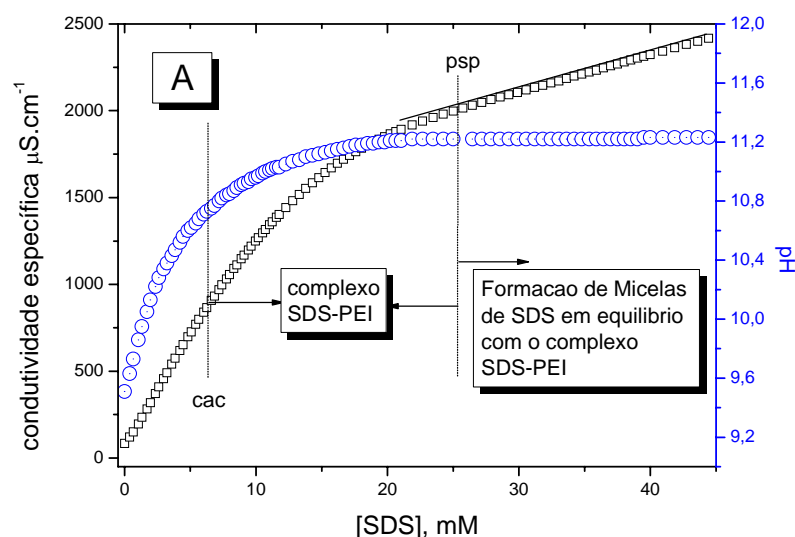
O pH de uma solução aquosa contendo 0,20% (m/V) de PEI é básico (pH \approx 9,3), pois os grupos amina do polímero atuam como uma base fraca. A adição de pequenas quantidades de um surfactante aniônico como SDS ou SDod promovem a estabilização do ácido fraco conjugado, elevando o pH da solução. A Eq. 10 mostra o equilíbrio ácido-base em uma solução aquosa de PEI.



Como pode ser visto na Fig. 20A, o pH da solução aumenta rapidamente de 9,3 para 11,0 quando a concentração de SDS atinge o valor de 6,0 mM. Este ponto coincide com a

primeira descontinuidade obtida nos perfis de condutividade específica vs. [SDS] e caracteriza o início da associação cooperativa entre o polímero e o surfactante definida aqui como *cac*. A partir deste ponto, com o aumento da concentração de surfactante nota-se que o pH da solução aumenta de forma bem mais amena que no início. Isto ocorre até cerca de 26 mM, quando o pH da solução é aproximadamente 11,2. Um fato interessante é que esta concentração de SDS marca o segundo ponto de descontinuidade obtido nos perfis de condutividade específica vs. [SDS] que foi denotado aqui por ponto de saturação do polímero, *psp*. Após o *psp*, com o aumento da concentração de surfactante, o pH da solução permanece constante (pH≈11,2). Como já mencionado acima, após o *psp* ocorre apenas a formação de micelas de SDS que estão em equilíbrio com o complexo SDS-PEI.

O mesmo comportamento pode ser observado para as misturas SDod-PEI mostrados na Fig. 20B. Inicialmente o pH da solução cresce abruptamente de 9,3 a 10,5 quando atinge-se a *cac* em 18 mM. Então com o aumento da [SDod] o pH da solução cresce levemente até o valor de pH=11,0 quando atinge-se o *psp* e permanece constante a partir deste ponto onde micelas livres de SDod começam a ser formadas e ficam em equilíbrio com o complexo SDod-PEI.



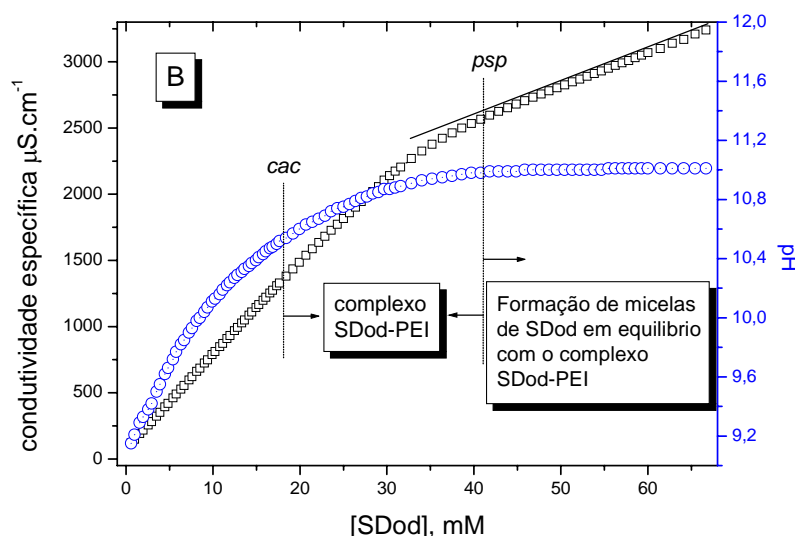


Figura 20. Gráficos de condutividade específica e pH vs. concentração de (A) SDS + 0,20% de PEI e (B) SDod + 0,20% de PEI.

A Figura 21 ilustra alguns estágios do processo de associação entre surfactantes aniônicos e o PEI. Em solução aquosa, os grupos aminas do PEI atuam em um equilíbrio ácido-base com as moléculas de água, tal como descrito pela Eq. 10. Na ilustração, observa-se que a adição de moléculas do surfactante estabiliza o polícatión pela ligação específica das cabeças aniônicas do surfactante aos íons amônio do polímero. Este comportamento é o responsável pelo abrupto aumento do pH da solução na adição de surfactante, tal como visto na Fig. 20. A subsequente adição de SDS promove a neutralização de todas as cargas do polímero, pela ligação específica das moléculas do surfactante.

Em um trabalho recente no Polissol, usando medidas de espalhamento de raios-X a baixos ângulos (SAXS), observou-se que as cadeias de PEI estão estendidas na ausência de surfactante e passam a uma conformação mais enovelada quando a neutralização das cargas do polieletrólito é atingida. A turbidez da solução e o tamanho dos agregados aumentam abruptamente com a adição de surfactante, sugerindo uma coalescência das cadeias poliméricas em agregados pouco solúveis. A adição de mais SDS promove a ligação cooperativa das moléculas de surfactantes, dando origem a agregados clássicos polímero-surfactante do tipo *colar-de-pérolas* e diminuindo a turbidez da solução. ⁽¹⁹⁾

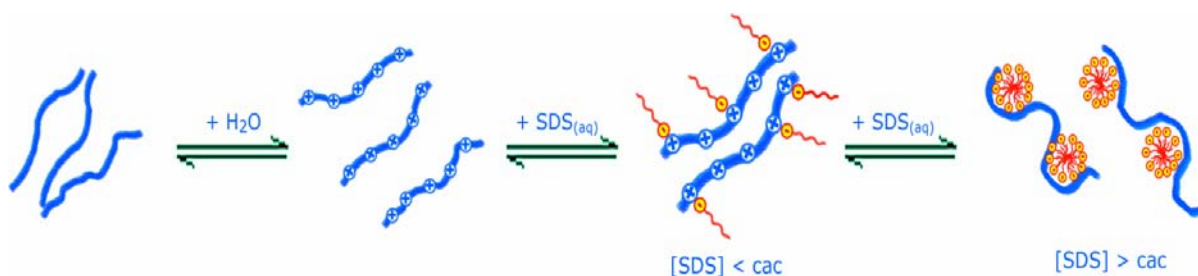
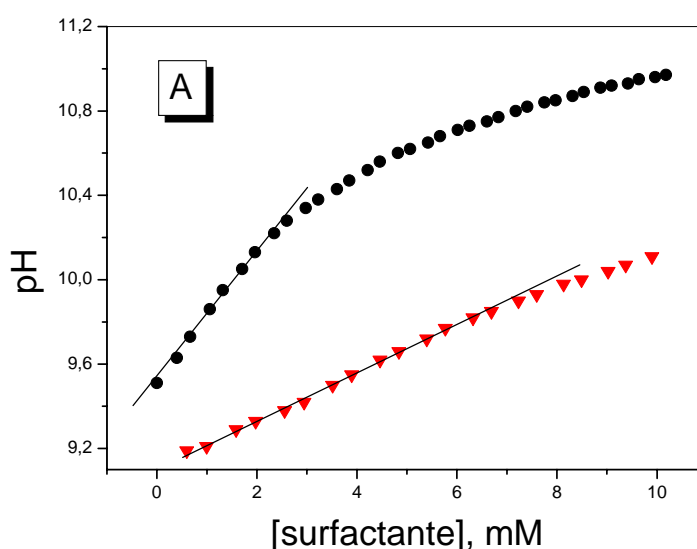


Figura 21. Esquema ilustrativo das várias etapas de associação entre o PEI e os surfactantes aniônicos.

O incremento no valor do pH e da condutividade específica das soluções de PEI é mais acentuado com a adição de SDS do que com a adição de SDod, tal como apresentado nas Fig. 22 (A) e (B). As curvas de titulação com o SDS exibem maior $\partial(k)/\partial(c)$ e maior $\partial(pH)/\partial(c)$, nas regiões de baixas concentrações de surfactante, indicando uma associação específica mais intensa deste anfifílico com o os grupos amônio do polímero, em comparação com o SDod. A associação do grupo sulfato do SDS aos grupos amônio do PEI promove o deslocamento do equilíbrio ácido-base ilustrado na Eq. 10 no sentido da formação de mais íons hidróxido, o que eleva o pH e a condutividade da solução, já que este íon possui condutância equivalente maior do que a do íon dodecil sulfato ($198,6 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ e $21,59 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$, respectivamente).⁽²⁴⁾



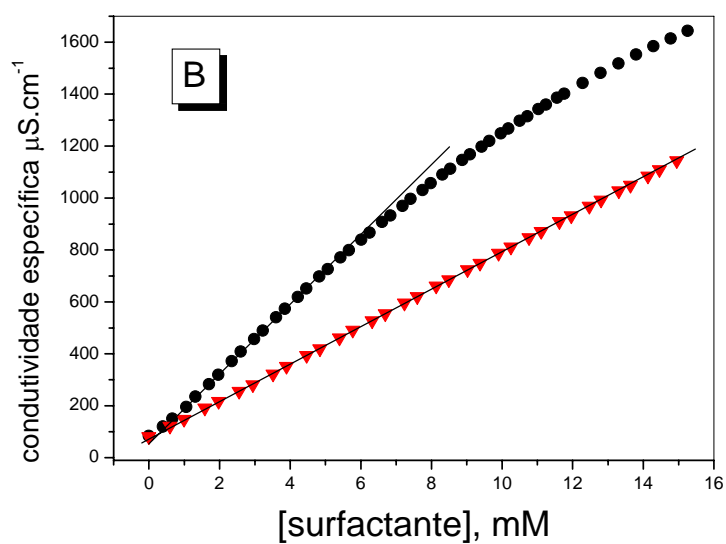


Figura 22. Gráfico (A) pH vs [surfactante] (●) SDS + PEI e (▼) SDod + PEI; gráfico (B) condutividade específica vs [surfactante] (●) SDS + PEI e (▼) SDod + PEI.

5. CONCLUSÕES

Os resultados de condutividade elétrica para as misturas SDS-PEI e SDod-PEI mostram que ocorre associação entre estes surfactantes aniônicos e a poli(etilenoimina). Observou-se para ambos os surfactantes que a *cac* praticamente não varia com o aumento da concentração do polímero. Já o *psp* aumenta linearmente com o aumento da concentração do polímero, resultado típico de associação cooperativa que ocorre entre polímero-surfactante.

Com os resultados obtidos por medidas de pH das soluções compostas pelas misturas SDS-PEI e SDod-PEI que foram realizados paralelamente as medidas de condutividade elétrica, pode-se propor os estágios deste processo de associação. Primeiramente ocorre um processo de ligação específica das cabeças aniônicas dos surfactantes aos íons amônio do polímero promovendo a neutralização de todas as cargas do mesmo, fato responsável pelo abrupto aumento do pH da solução. Subsequentemente ocorre um processo de associação cooperativa até ocorrer à saturação do polímero, onde então inicia o processo de formação de micelas livres dos surfactantes em solução que passam a coexistir com o complexo polímero-surfactante. Estes resultados estão em acordo com trabalho recente do Polissol, usando medidas de espalhamento de raios-X a baixos ângulos (SAXS).⁽¹⁹⁾

O processo de ligação específica dos surfactantes ao PEI, em solução aquosa, é mais intenso com o SDS em comparação ao SDod, como demonstrado pelos dados de condutividade e medidas de pH.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. SHAW, D. J. Introdução à Química dos Colóides e de Superfícies; tradução: Maar, J. H. São Paulo: Edgard Blücher, 1975.
2. FELIPPE, ARLINDO CRISTIANO; UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA. Programa de Pós-Graduação em Química. Auto-associação do colato de sódio (NaC) em misturas com o surfactante aniônico dodecil sulfato de sódio (SDS) e o polímero neutro hidrossolúvel poli(óxido de etileno) (PEO). Florianópolis, 2006. 72 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas. Programa de Pós-Graduação em Química
3. MYERS, D. Surfaces, Interfaces, and Colloids: Principles and Applications, Second Edition. Copyright _ 1999. John Wiley & Sons, Inc.
4. MANIASSO, N. Ambientes Micelares em Química Analítica. Química Nova, Vol. 24, 87-93, 2001.
5. ROSEN, M. J. Surfactants and Interfacial Phenomena, Third Edition. Copyright_2004. John Wiley & Sons, Inc.
6. TERAOKA, I.. Polymer Solutions: An Introduction to Physical Properties. Copyright_2002. John Wiley & Sons, Inc.
7. DANIELS, F. Experimental Physical, McGraw-Hill Book Co., 6ª Edição, 1962, 296-300.
8. SPINACÉ, M. A. S.; DE PAOLI, M. A.. A Tecnologia da Reciclagem de Polímeros. Química Nova, Vol. 28, 65-72, 2005.
9. AVNIR, D.. The Fractal Approach to Heterogeneous Chemistry, Surfaces, Colloids, Polymers. New York, 109, 1992.

10. MÉSZÁROS, R.; THOMPSON, L.; BOS, M.; VARGA, I.; GILANYI, T.. Interaction of Sodium Dodecyl Sulfate with Polyethyleneimine: Surfactant-Induced Polymer Solution Colloid Dispersion Transition. *Langmuir* 2003, 19, 609-615.
11. WINNIK, M. A.; BYSTRYAK, S. M.; CHASSENIEUX, C.. Study of Interaction of Poly(ethylene imine) with Sodium Dodecyl Sulfate in Aqueous Solution by Light Scattering, Conductometry, NMR, and Microcalorimetry. *Langmuir* 2000, 16, 4495-4510.
12. WINNIK, M. A.; BYSTRYAK, S. M.. Interaction of Pyrene-Labeled Poly(ethylene imine) with Sodium Dodecyl Sulfate in Aqueous Solution. *Macromolecules* 1999, 32, 624-632.
13. WANG, H.; WANG, Y.; YAN, H.. Binding of Sodium Dodecyl Sulfate with Linear and Branched Polyethyleneimines in Aqueous Solution at Different pH Values. *Langmuir* 2006, 22, 1526-1533.
14. BYSTRYAK, S. M.; WINNIK, M. A.. Unusual Conductivity Changes for Sodium Dodecyl Sulfate Solutions in the Presence of Polyethyleneimine and Polyvinylamine. *Langmuir* 1999, 15, 3748-3751.
15. BIKERMAN, J. J.. *Physical Surfaces*. New York and London 1970.
16. MÉSZÁROS, R.; VARGA, I.; GILÁNYI, T.. Adsorption of Poly(ethyleneimine) on Silica Surfaces: Effect of pH on the Reversibility of Adsorption. *Langmuir* 2004, 20, 2026-2029.
17. NAM, Y. S.; KANG, H. S.; PARK, J. Y.; PARK, T. G.; HAN, S.; CHANG, I.. New Micelle-like Polymer Aggregates Made From PEI-PLGA Diblock Copolymers: Micellar Characteristics and Cellular Uptake. *Biomaterials* 24 (2003), 2053-2059.
18. WINDSOR, R.; NEIVANDT, D. J.; DAVIES, P. B.. Adsorption of Sodium Dodecyl Sulfate in the Presence of Poly(ethyleneimine) and Sodium Chloride Studied Using Sum Frequency Vibrational Spectroscopy. *Langmuir* 2001, 17, 7306-7312.

19. CAMPESTRINI, I., FELIPPE, A.C., MINATTI, E., Livro de Resumos da XIV SBQSul, novembro/2006, Erechim/RS.
20. CANEVAROLO, S. V., Ciência dos Polímeros, São Paulo, Ed. Artliber, 2002.
21. MOTA, L. A. C., SILKUNAS, N. e JÚNIOR, A. R. Durabilidade dos Polímeros. USP. SP. 2002.
22. ZANETTE, D. et al. Ethyl(hydroxyethyl)cellulose-Sodium Dodecanoate Interaction Investigated by Surface Tension and Electrical Conductivity Techniques. Colloids and Surfaces. 256 (2005) 171-180.
23. HOLMBERG, C., NILSON, S and SUNDELÖF, L. O. Thermodynamic Properties of Surfactant/Polymer/Water Systems with Respect to Clustering Adsorption and Intermolecular Interaction as a Function of temperature and Polymer Concentration. Langmuir, 1997, 13, 1392-1399.
24. Felipe, A. C.; Zanette, D., The absence of cooperative binding in mixtures of sodium cholote and poly(ethylene oxide) as indicated by surface tension, steady-state fluorescence and electrical conductivity measurements. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 279, 87-95, 2006.